

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811804.3

[43] 公开日 2002 年 9 月 18 日

[11] 公开号 CN 1370335A

[22] 申请日 2000.6.15 [21] 申请号 00811804.3

[30] 优先权

[32] 1999.6.18 [33] JP [31] 172405/99

[32] 1999.10.27 [33] JP [31] 304847/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/03910 2000.6.15

[87] 国际公布 WO00/79632 日 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.19

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 古田土稔 藤井隆

岛纪子 铃木仁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

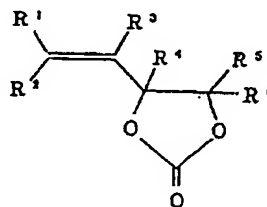
代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 非水系电解液蓄电池

[57] 摘要

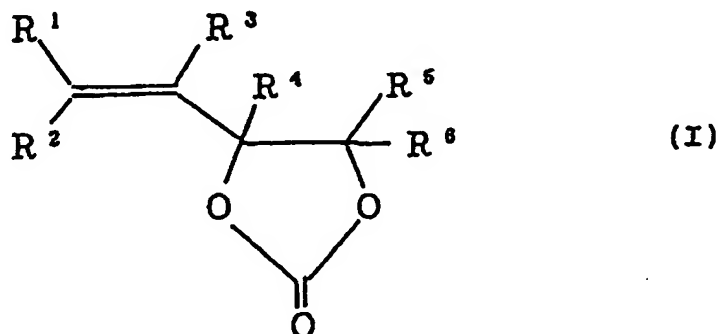
在至少由负极、正极、锂盐溶解于非水溶剂形成的电解液构成的非水系电解液蓄电池中,上述非水溶剂以 0.01-20% 重量的比例含有式(I)表示的碳酸乙烯基亚乙酯化合物的非水系电解液蓄电池能够将电解液的分解抑制到最小程度,在得到高容量的同时,在高温下也具有优良的保存特性、循环特性。式(I)中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 各独立表示氢原子或碳原子数为 1-4 的烷基。



(I)

# 权 利 要 求 书

1. 非水系电解液蓄电池，其特征在于：在至少由负极、正极、锂盐溶解于非水溶剂形成的电解液构成的非水系电解液蓄电池中，上述非水溶剂以 0.01-20%重量的比例含有下式(I)所示碳酸乙烯基亚乙酯化合物：



(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各独立表示氢原子或碳原子数为 1-4 的烷基)。

2. 权利要求 1 的非水系电解液蓄电池，其中所述负极含有能吸收和放出锂的碳质材料。

3. 权利要求 2 的非水系电解液蓄电池，其中所述能吸收和放出锂的碳质材料由在 X 射线衍射中晶面(002 面)的 d 值为 0.335-0.34 nm 的碳材料构成。

4. 权利要求 1-3 中任一项的非水系电解液蓄电池，其中所述非水溶剂除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物外，还含有各为 20%容量或以上的环状碳酸酯和链状碳酸酯，所述环状碳酸酯选自亚烷基的碳原子数为 2-4 的碳酸亚烷基酯，所述链状碳酸酯选自烷基的碳原子数为 1-4 的碳酸二烷基酯，并且所述非水溶剂为这些碳酸酯占总体的 70%容量或以上的混合溶剂。

5. 权利要求 1-3 中任一项的非水系电解液蓄电池，其中所述除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物以外的非水溶剂含有一种或多种介电常数为 25 或以上的溶剂，并且非水溶剂的着火点为 70℃或以上。

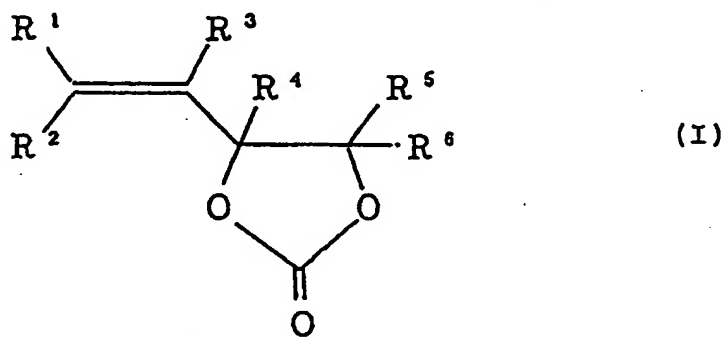
6. 权利要求 1-3 中任一项的非水系电解液蓄电池, 其中所述除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物以外的非水溶剂选自介电常数为 25 或以上的溶剂。

7. 权利要求 5 或 6 的非水系电解液蓄电池, 其中所述介电常数为 25 或以上的溶剂选自碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯、 $\gamma$ -丁内酯和 $\gamma$ -戊内酯。

8. 权利要求 5 或 6 的非水系电解液蓄电池, 其中所述介电常数为 25 或以上的溶剂为碳酸亚乙酯和 $\gamma$ -丁内酯的混合溶剂。

9. 权利要求 1-8 中任一项的非水系电解液蓄电池, 其中所述锂盐为至少一种选自  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 和  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  的盐。

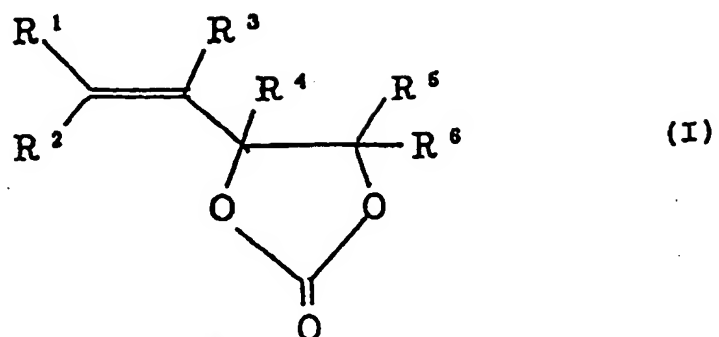
10. 上述非水系电解液, 其特征在于: 它是用于至少具有能吸收和放出锂的负极和正极的非水系电解液蓄电池的非水系电解液, 该非水系电解液由溶质和非水溶剂组成, 所述非水溶剂以 0.01-20%重量的比例含有下式(I)表示的碳酸乙烯基亚乙酯化合物:



(式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各独立表示氢原子或碳原子数为 1-4 的烷基)。

11. 上述非水系电解液, 其特征在于: 它是用于至少具有能吸收和放出锂的负极和正极的非水系电解液蓄电池的非水系电解液, 该非水系电解液由溶质和非水溶剂组成, 所述非水溶剂含有 90%重量或以上的一种或多种介电常数为 25 或以上的溶剂, 并且该非溶剂的着火点为  $70^\circ\text{C}$  或以上, 此外还向该非水溶剂中添加至少一种上式(I)表示的

碳酸乙烯基亚乙酯化合物:



(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各独立表示氢原子或碳原子数为 1-4 的烷基)。

# 说明书

## 非水系电解液蓄电池

### 5 技术领域

本发明涉及非水系电解液蓄电池。更详细地说，涉及使用含特定碳酸乙烯基亚乙酯(vinylethylene carbonate)化合物的电解液的非水系电解液蓄电池。本发明的电池可以将电解液的分解抑制到最小程度，得到较高的容量，同时具有在高温下的保存特性、循环特性。

10

### 背景技术

随着近年来电气制品的日益轻量化、小型化，对具有高能量密度的锂蓄电池的需要也逐渐增加。而且随着锂蓄电池适用领域的括大，期待着电池的特性能进一步得到提高。

15

虽然很早以来就将用金属锂作负极的蓄电池作为能实现高容量化的电池，对其进行了深入的研究，但由于充电放电的反复进行，金属锂生长为树枝状晶体，最终触到正极，在电池内部发生短路，这是阻碍实用化的最大的技术课题。

20

针对这个问题，提出了在负极中使用焦炭、人造石墨、天然石墨等能吸收·放出锂的碳质材料的非水系电解液蓄电池的方案。在这种非水系电解液蓄电池中，由于锂不是以金属状态存在，因而可以抑制树枝状晶体的形成，提高电池寿命和安全性。特别是使用人造石墨、天然石墨等石墨类碳质材料的非水系电解液蓄电池，作为能满足高容量化要求的蓄电池受到瞩目。

25

但是，在将石墨类的各种电极材料单独或者与能吸收和放出锂的其他负极材料混合作为负极的非水系电解液蓄电池中，若使用通常喜欢在锂原电池中使用的以碳酸丙烯酯作为主要溶剂的电解液，则溶剂会在石墨电极的表面进行激烈的分解反应，使得石墨电极不

能顺利地吸收和放出锂。

另一方面，由于碳酸亚乙酯的这类分解较少，多用其作为非水系电解液蓄电池的电解液的主要溶剂。但是，即使用碳酸亚乙酯作为主要溶剂，由于在充放电过程中，电解液在电极表面分解，存在充放电效率低、循环特性低等问题。

而且，碳酸亚乙酯的凝固点为  $36.4^{\circ}\text{C}$ ，比碳酸丙烯酯高，不能单独使用，一般将其与低粘度溶剂混合后使用。由于这些原因，在使用石墨类负极的锂蓄电池用电解液中，通常使用碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的混合溶剂，但是由于低粘度溶剂一般沸点也较低，大量添加后虽然对电解液的性能方面是好的，但存在溶剂着火点降低的问题，相反，若少量添加则存在在低温下的电导率和粘度方面的问题。

在这种情况下，特开平 4-87156 号公报中提出了如下的电解液，即在负极使用锂金属的非水系电解液蓄电池中，使用难以与锂反应的、具有不饱和碳-碳键的链式(链状)的特定化合物例如碳酸乙烯基亚乙酯、以及它与等体积的低沸点溶剂 1,2-二甲氧基乙烷的混合溶剂作为溶剂的电解液。

另一方面，环状酯 $\gamma$ -丁内酯等在具有高介电常数的同时凝固点也较低，不与低粘度溶剂混合也可以使用，但 $\gamma$ -丁内酯类的电解液在充电时也在石墨电极的表面进行 $\gamma$ -丁内酯的分解反应，存在使电池特性恶化的问题。

为了抑制 $\gamma$ -丁内酯在负极使用石墨类碳质材料的非水系电解液蓄电池中的分解，特开平 11-31525 号公报中提出了具有如下组成的电解液的溶剂：即以 $\gamma$ -丁内酯作为主要成分，次要成分含有 15-35%容量左右的碳酸亚乙酯，而且实用性地含有 16%容量或以上的碳酸二乙酯。

但是，上述公报中记载的电解液，并非是能见到如此优异效果的电解液。

本发明立足于解决上述问题点，目的是要提供高能量密度的非水系电解液蓄电池。所述蓄电池将使用含碳质材料负极的非水系电解液蓄电池的电解液的分解抑制到最小程度，充放电效率高，即使在高温下也具有优良的保存特性、循环特性。

5

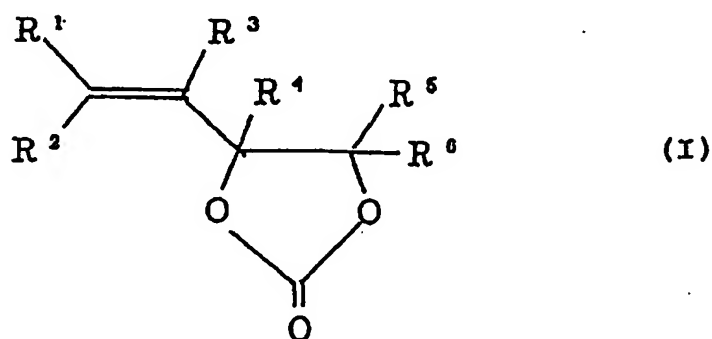
### 发明的公开

10

本发明者们对上述情况进行了深入的研究，结果发现通过用含有特定的碳酸乙烯基亚乙酯化合物的电解液作为使用含碳质材料负极的非水系电解液蓄电池的电解液，从充电初期开始在负极表面能够高效地生成锂离子透过性、稳定性好的覆膜，可抑制电解液的过度分解，从而提高充放电效率、保存特性、循环特性，完成了本发明。

15

也就是说，本发明的要点是非水系电解液蓄电池的特征在于：在至少由负极、正极、锂盐溶解于非水溶剂中形成的电解液所构成的非水系电解液蓄电池中，上述非水溶剂以 0.01-20%重量的比例含有下式(I)所示碳酸乙烯基亚乙酯化合物：



(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各独立表示氢原子或碳原子数为 1-4 的烷基)。

20

此外，本发明为用于至少具有能吸收和放出锂的负极和正极的非水系电解液蓄电池的非水系电解液，所述非水系电解液的特征在于它由溶质和非水溶剂构成，所述非水溶剂以 0.01-20%重量的比例

含有上式(I)表示的碳酸乙烯基亚乙酯化合物。

而且, 本发明为用于至少具有能吸收和放出锂的负极和正极的非水系电解液蓄电池的非水系电解液, 所述非水系电解液的特征在于它由溶质和非水溶剂构成, 该非水溶剂含有 90%重量或以上的一种或多种介电常数为 25 或以上的溶剂, 并且该非水溶剂的着火点为 70℃或以上, 此外还向该非水溶剂中添加至少一种上式(I)表示的碳酸乙烯基亚乙酯。

在本发明中, 优选负极含有能吸收和放出锂的碳质材料, 而且, 优选能吸收和放出锂的碳质材料由在 X 射线衍射中晶面(002 面)的 d 值为 0.335-0.34 nm 的碳材料构成。

在本发明的非水系电解液蓄电池中, 除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物外, 优选非水溶剂还含有分别为 20%容量或以上的环状碳酸酯和链状碳酸酯, 所述环状碳酸酯选自亚烷基的碳原子数为 2-4 的碳酸亚烷基酯, 所述链状碳酸酯选自烷基的碳原子数为 1-4 的碳酸二烷基酯, 并且所述非水溶剂为这些碳酸酯占总体的 70%容量或以上的混合溶剂。此外, 除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物外, 优选非水溶剂含有一种或多种介电常数为 25 或以上的溶剂, 并且该非水溶剂的着火点为 70℃或以上。

优选除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物外的非水溶剂为介电常数为 25 或以上的溶剂。优选介电常数为 25 或以上的溶剂为碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯(butylene carbonate)、γ-丁内酯和γ-戊内酯, 特别优选碳酸亚乙酯和γ-丁内酯的混合溶剂。

优选锂盐为至少一种选自  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  和  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  的盐。

#### 附图简述

图 1 为在本发明实施例 1 的第 1 次循环中伴随充放电的容量-电



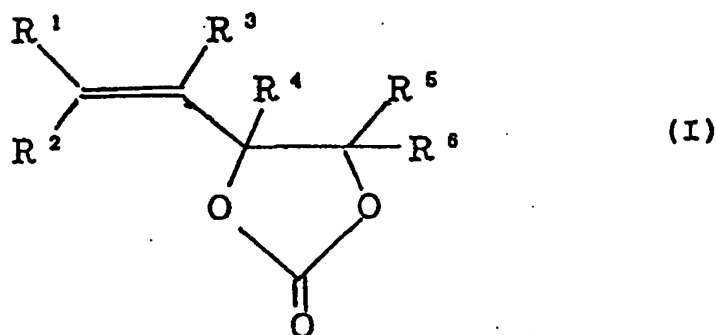
位曲线图。

图 2 为在本发明对照例 1 的第 1 次循环中伴随充放电的容量-电位曲线图。

5 图 3 为在本发明对照例 2 的第 1 次循环中伴随充放电的容量-电位曲线图。

### 实施发明的最佳形态

本发明的非水系电解液蓄电池的特征在于该电池的非水系溶剂含有下式(I)表示的碳酸乙烯基亚乙酯化合物:



10 (式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各独立表示氢原子或碳原子数为 1-4 的烷基)。

15 在式(I)中, 当  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  表示碳原子数为 1-4 的烷基时, 其具体例子有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。其中优选甲基、乙基。式(I)所示的碳酸乙烯基亚乙酯化合物的具体例子有 4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮(也称为碳酸乙烯基亚乙酯)、4-乙烯基-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-正丙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-正丙基-1,3-二氧戊环-2-酮等。

20 其中优选碳酸乙烯基亚乙酯、4-乙烯基-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 特别优选碳酸乙烯基亚乙酯。

在不过度损害本发明的预期效果的范围内, 式(I)的化合物可以具有取代基。

式(I)的化合物在非水溶剂中的含量通常为 0.01-20%重量, 优选 0.01-10%重量, 更优选 0.1-10%重量, 更加优选 0.1-7%重量, 特别优选 0.1-5%重量。若其含量低于 0.01%重量, 则不能形成充分的保护膜, 若其含量超过 20%重量, 则电解液的粘度升高, 电导率降低, 5 电池的性能降低。

除式(I)的化合物外, 本发明中所用的非水溶剂有碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯类, 碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯等链状碳酸酯类,  $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等环状酯, 乙酸甲酯、丙酸甲酯等链状酯类, 四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃等环状醚类, 二甲氧基乙烷、二甲氧基甲烷等链状醚类, 环丁砜、二乙基砜之类的含硫有机溶剂等。这些溶剂可以两种或多种混合使用。 10

优选这里所述的非水溶剂除式(I)的碳酸乙烯基亚乙酯化合物外, 还含有各为 20%容量或以上的环状碳酸酯与链状碳酸酯, 所述环状碳酸酯选自亚烷基的碳原子数为 2-4 的碳酸亚烷基酯, 所述链状碳酸酯选自烷基的碳原子数为 1-4 的碳酸二烷基酯, 并且所述非水溶剂为这些碳酸酯占总体的 70%容量或以上的混合溶剂。 15

本说明书中的%容量全部是在室温, 即 25℃下测定的。但是, 对于在 25℃为固体的物质, 则将其加热至熔点, 在融熔状态下进行测定。 20

亚烷基的碳原子数为 2-4 的碳酸亚烷基酯的具体例子有碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯等, 其中优选碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯。

烷基的碳原子数为 1-4 的碳酸二烷基酯的具体例子有碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸甲基正丙酯、碳酸乙基正丙酯等, 其中优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯。在混合非水溶剂中可以含有碳酸酯以外的溶剂。 25

本发明的非水系电解液蓄电池的其他优选形态具有以下特征:

在具备由负极、正极、溶质和非水溶剂组成的非水系电解液的非水系电解液蓄电池中，非水溶剂含有 90%重量或以上的一种或多种介电常数为 25 或以上的溶剂，并且该非水溶剂的着火点为 70℃或以上，并且还添加有至少一种上述式(I)表示的碳酸乙烯基亚乙酯。

5 对在本发明上述形态中使用的介电常数为 25 或以上的非水溶剂没有特别限制，可以是例如碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲基亚砜等，其中优选碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯，特别优选碳酸亚乙酯和 $\gamma$ -丁内酯的混合溶剂。这些溶剂可以两种或多  
10 种混合使用，对其组合没有特别限制。

在本发明的上述形态中，可以向上述介电常数为 25 或以上的溶剂中添加一种或多种除上述溶剂以外的非水溶剂，例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸乙基甲基酯等碳酸二烷基(优选碳  
15 原子数为 1-4 的烷基)酯，四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚类，二甲氧基乙烷、二甲氧基甲烷等链状醚类，乙酸甲酯、丙酸乙酯等链状酯类。在这种情况下，可以使含添加溶剂的非水溶剂的着火点为 70℃或以上，并可将溶剂组合添加。

可以使用锂盐作为本发明所用电解液的溶质。只要是可以作为溶质使用的锂盐，则对其没有特别限制，具体例子有选自  $\text{LiClO}_4$ 、  
20  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  的无机锂盐或  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等含氟有机锂盐。其中优选  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 。这些溶质可以两种或多种混合使用。

电解液中溶质锂盐的摩尔浓度通常为 0.5-3 摩尔/升，优选 0.5-2 摩尔/升。若小于 0.5 摩尔/升或超过 2 摩尔/升，则由于电解液的电导  
25 率降低，电池的性能降低，是不希望的。

只要构成本发明电池负极的材料是含有能吸收和放出锂的碳质材料的物质，则对其没有特别限制，其具体例子有例如在各种热分解条件下的有机物的热分解物、人造石墨、天然石墨等。优选使用

的主要是由得自各种原料的易石墨性沥青的高温热处理制造的人造石墨和精制天然石墨或对这些石墨进行了包含沥青的各种表面处理的材料, 这些石墨材料通过学振法由 X 射线衍射求出的晶面(002 面)的 d 值(层间距离)为 0.335-0.34 nm, 更优选 0.335-0.337 nm. 优选这些石墨材料的灰分含量为 1%重量或以下, 更优选 0.5%重量或以下, 5 最优选 0.1%重量或以下, 并且通过学振法由 X 射线衍射求出的微晶尺寸(Lc)为 30 nm 或以上。

更优选微晶尺寸(Lc)为 50 nm 或以上, 最优选 100 nm 或以上。此外, 通过激光衍射、散射测量的石墨材料的中径为 1-100  $\mu\text{m}$ , 10 优选 3-50  $\mu\text{m}$ , 更优选 5-40  $\mu\text{m}$ , 更加优选 7-30  $\mu\text{m}$ . 石墨材料的 BET 法比表面积为 0.3-25.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , 进一步为 0.5-25.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , 优选为 0.7-20.0 $\text{m}^2/\text{g}$ , 进一步为 0.7-15.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , 更优选为 1.0-15.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , 更加优选为 1.5-10.0  $\text{m}^2/\text{g}$ . 此外, 在使用氦离子激光的拉曼光谱分析中, 在 1580-1620  $\text{cm}^{-1}$  范围内的峰  $P_A$ (峰强度  $I_A$ )与在 1350-1370  $\text{cm}^{-1}$  范围内的峰  $P_B$ (峰强度  $I_B$ )的强度比  $R=I_B/I_A$  为 0-0.5, 在 1580-1620  $\text{cm}^{-1}$  范围内的峰的半宽值为 26  $\text{cm}^{-1}$  或以下, 更优选在 1580-1620  $\text{cm}^{-1}$  范围内的峰的半宽值为 25  $\text{cm}^{-1}$  或以下。15

此外, 可以在这些碳质材料中混合入能吸收和放出锂的负极材料后使用。碳质材料以外的能吸收和放出锂的负极材料有氧化锡、20 氧化硅等金属氧化物材料, 以及锂金属和各种锂合金。这些负极材料可以两种或多种混合使用。

对于使用这些负极材料制造负极的方法没有特别限制, 例如可以根据需要, 在负极材料中加入粘合剂、增稠剂、导电材料、溶剂等使其成为浆状, 将其涂在集电体的基板上, 进行干燥来制造负极, 25 此外, 也可以将该负极材料原样辊压成形使其成为片状电极, 或者通过压缩成形使其成为粒状电极。

只要电极制造中所用的粘合剂相对于电极制造中所用的溶剂、电解液是稳定的材料, 则对其没有特别限制。具体例子有聚偏 1,1-二

氟乙烯、聚四氟乙烯、苯乙烯·丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶等。

增稠剂有羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟基甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。

5 导电材料有铜、镍等金属材料，石墨、炭黑等碳材料。

用于负极的集电体的材质有铜、镍、不锈钢等金属，从易于加工成薄膜这一点和成本的角度考虑，优选铜箔。

10 构成本发明电池的正极的材料可以使用锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物等锂过渡金属复合氧化物材料等能吸收和放出锂的材料。

对于制造正极的方法没有特别限制，可以按照上述制造负极的方法来进行制造。此外，关于其形状，可以根据需要在正极材料中加入粘合剂、导电材料、溶剂等混合之后，将其涂在集电体的基板上使其成为片状电极，或进行压缩成形使其成为粒状电极。

15 用于正极的集电体的材质有铝、钛、钽等金属或它们的合金，特别是铝或其合金较轻，从能量密度这一点考虑为优选。

对在本发明电池中使用的蓄电池隔板的材质、形状没有特别限制。但是优选相对于电解液稳定的、具有优异的保液性的材料，优选使用以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃作为原料的多孔性板或无纺布等。

20 对至少具有负极、正极和非水系电解液的本发明的电池的制造方法没有特别限制，可以从通常采用的方法中进行适当选择。

此外，对电池的形状没有特别限制，可以使用将片状电极和隔板制成螺旋状的圆柱体、具有将粒状电极和隔板组合的由内向外 (inside out) 构造的圆柱体、将粒状电极和隔板层积的平圆形等。

25 以下举出实施例和对照例对本发明进行更具体地说明，本发明在未超出其要点的范围内，不局限于这些实施例。

### 实施例 1

在干燥的氩气气氛中, 使用充分干燥的六氟化磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )作为溶质, 以 5%重量的比例将碳酸乙烯基亚乙酯溶解在碳酸丙烯酯中, 再以 1 摩尔/升的比例溶解  $\text{LiPF}_6$ , 制备电解液。

- 5        向 94 重量份人造石墨粉末 KS-44 (タイムカル公司生产, 商品名) 中加入用蒸馏水使其分散的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR), 使其固体部分为 6 重量份, 用搅拌器进行混合, 将呈浆状的物质均匀涂布在作为负极集电体的厚度为  $18 \mu\text{m}$  的铜箔上, 干燥后将其冲切成直径  $12.5 \text{ mm}$  的圆盘状, 制作电极, 并将其作为作用极, 通过含浸了电解液的隔板, 制作以锂箔作为对极构成的平圆形半电池。所述人造石墨粉末 KS-44 在 X 射线衍射中晶面(002 面)的  $d$  值为  $0.336 \text{ nm}$ 、微晶尺寸 (Lc) 为  $100 \text{ nm}$  或以上( $264 \text{ nm}$ )、灰分为 0.04%重量, 由激光衍射、散射法测量的中径为  $17 \mu\text{m}$ , BET 法比表面积为  $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , 在使用氩离子激光的拉曼光谱分析中, 在  $1580\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$  范围内的峰  $P_A$ (峰强度  $I_A$ ) 与在  $1350\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$  范围内的峰  $P_B$ (峰强度  $I_B$ ) 的强度比  $R=I_B/I_A$  为 0.15, 在  $1580\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$  范围内的峰的半宽值为  $22.2 \text{ cm}^{-1}$ 。
- 10
- 15

### 对照例 1

- 20        使用以 5%重量的比例将碳酸乙烯酯溶解在碳酸丙烯酯中, 再以 1 摩尔/升的比例溶解  $\text{LiPF}_6$  制备的电解液, 除此之外与实施例 1 同样制作平圆形半电池。

### 对照例 2

- 25        使用以 1 摩尔/升的比例将  $\text{LiPF}_6$  溶解在碳酸丙烯酯中制备的电解液, 除此之外与实施例 1 同样制作平圆形半电池。

### 实施例 2

使用以 2%重量的比例将碳酸乙烯基亚乙酯溶解在碳酸亚乙酯和

碳酸二乙酯的混合物(1:1 容量比)中,再以 1 摩尔/升的比例溶解  $\text{LiPF}_6$  制备的电解液,除此之外与实施例 1 同样制作平圆形半电池。

### 对照例 3

5 使用以 1 摩尔/升的比例将  $\text{LiPF}_6$  溶解在碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合物(1:1 容量比)中制备的电解液,除此之外与实施例 1 同样制作平圆形半电池。

10 接下来,在  $25^\circ\text{C}$  对上述制作的实施例 1、2 和对照例 1-3 的平圆形半电池进行放电终止电压为 0 V 的 0.2 mA 定电流、充电终止电压为 1.5 V 的 0.4 mA 定电流的充放电试验。

此外,对于实施例 1、2 和对照例 3,将 10 个循环后处于 dope(ドープ)状态的电池在  $60^\circ\text{C}$  保存 48 小时后,使其脱 dope,研究其保存特性。

15 伴随实施例 1 和对照例 1、2 的第 1 个循环的充放电的容量-电位曲线分别如图 1、2、3 所示。这里,容量是表示每单位重量用作作用极的石墨的容量。

在实施例 1、2 和对照例 1-3 中的第 1 次循环的脱 dope 容量(来自作用极的锂的脱 dope 容量)与效率(脱 dope 容量  $\times 100$  / dope 容量)如表 1 所示。

20 作为保存特性,实施例 1、2 和对照例 3 的保存后容量(第 11 次循环的脱 dope 容量)相对于保存前容量(第 10 次循环的脱 dope 容量)的百分率如表 2 所示。

25 如图 3 所示,在碳酸丙烯酯单独作为溶剂的情况下,在 0.8 V 附近观测到平坦部分,电解液进行了分解,不可能 dope 到 0 V。如图 2 所示,若使用含有碳酸亚乙烯基酯的电解液,虽然可以 dope 到 0 V,但未充分抑制分解。如图 1 所示,通过使用含有碳酸乙烯基亚乙酯的电解液,能够抑制过度的电解液的分解。

从表 1 和表 2 中可以看出,在使用含有碳酸乙烯基亚乙酯的电

解液的情况下，不仅能维持高容量，而且具有优异的效率，还可以提高在高温下的保存特性。

表 1

	第 1 次循环的脱 dope 容量(mAh/g)	第 1 次循环的效率(%)
实施例 1	327	91.6
实施例 2	314	91.6
对照例 1	315	66.6
对照例 2	-	-
对照例 3	318	91.2

5

表 2

	保存特性(%)
实施例 1	97.6
实施例 2	97.1
对照例 3	96.7

### 实施例 3

向 85 重量份作为正极活性物质的  $\text{LiCoO}_2$  中加入 6 重量份炭黑、9 重量份聚偏 1,1-二氟乙烯 KF-1000(吴羽化学公司生产，商品名)进行混合，用 N-甲基-2-吡咯烷酮进行分散，将呈浆状物质均匀涂布在作为正极集电体的厚度为 20  $\mu\text{m}$  的铝箔上，干燥后将其冲切成直径 12.5 mm 的圆盘状，作为正极。

向 95 重量份作为负极活性物质的人造石墨粉末 KS-44(テイムカル公司生产，商品名)中混合入 5 重量份聚偏 1,1-二氟乙烯，将用 N-甲基-2-吡咯烷酮进行分散的呈浆状物质均匀涂布在作为负极集电体的厚度为 18  $\mu\text{m}$  的铜箔上，干燥后将其冲切成直径 12.5 mm 的圆盘状，作为负极。所述人造石墨粉末 KS-44 在 X 射线衍射中晶面(002





平圆形电池。

#### 实施例 5

5 使用以 3%重量的比例将碳酸乙烯基亚乙酯溶解在 97%重量的碳酸丙烯酯和 $\gamma$ -丁内酯的混合物(1: 1 容量比)中, 再以 1 摩尔/升的比例溶解  $\text{LiPF}_6$  制备的电解液, 除此之外与实施例 3 同样制作平圆形电池。

#### 对照例 6

10 使用以 1 摩尔/升的比例将  $\text{LiPF}_6$  溶解在碳酸丙烯酯和 $\gamma$ -丁内酯的混合物(1: 1 容量比)中制备的电解液, 除此之外与实施例 3 同样制作平圆形电池。

#### 实施例 6

15 使用以 3%重量的比例将碳酸乙烯基亚乙酯溶解在 97%重量的碳酸丙烯酯中, 再以 1 摩尔/升的比例溶解  $\text{LiPF}_6$  制备的电解液, 除此之外与实施例 3 同样制作平圆形电池。

#### 对照例 7

20 使用以 1 摩尔/升的比例将  $\text{LiPF}_6$  溶解在碳酸丙烯酯中制备的电解液, 除此之外与实施例 3 同样制作平圆形电池。

#### 实施例 7

25 使用以 5%重量的比例将碳酸乙烯基亚乙酯溶解在 95%重量的碳酸丙烯酯和碳酸亚乙酯的混合物(1: 1 容量比)中, 再以 1 摩尔/升的比例溶解  $\text{LiPF}_6$  制备的电解液, 除此之外与实施例 3 同样制作平圆形电池。

在 25℃对上述实施例 3-7 和对照例 4-7 制作的电池进行充电终止电压为 4.2 V、放电终止电压为 2.5 V 的 0.5 mA 定电流的充放电试验。

实施例 3-7 中所用的电解液在 20℃和-30℃的电导率如表 3 所示。

电导率的测定使用电导率仪(东亚电波公司生产, CM-30S)进行。

着火点按 JIS K-2265 标准进行测定。

各个电池在第 1 次循环的每单位重量负极的放电容量和充放电效率如表 4 所示。这里, 充放电效率通过下式求出。

$$5 \quad \text{充放电效率}(\%) = [(\text{放电容量}) / (\text{充电容量})] \times 100$$

如表 4 所示, 对照例 4、6、7 的电解液剧烈分解, 无法作为电池使用。

另一方面, 本实施例的电解液即使在 $-30^{\circ}\text{C}$ 也不凝固, 具有比较高的传导率, 在作为电池时具有优异的容量、充放电效率、

10

表 3

	电导率(mS/cm)		着火点 $^{\circ}\text{C}$
	20 $^{\circ}\text{C}$	-30 $^{\circ}\text{C}$	
实施例 3	6.2	1.1	140
实施例 4	9.1	2.6	119
实施例 5	8.1	2.3	119
实施例 6	5.3	1.0	138
实施例 7	6.1	1.0	140

表 4

	第 1 次循环容量 (mAh/g)	第 1 次循环效率 (%)
实施例 3	226	81.3
实施例 4	230	83.0
实施例 5	213	81.1
实施例 6	198	78.1
实施例 7	233	84.4
对照例 4	-	-
对照例 5	120	34.4
对照例 6	-	-
对照例 7	-	-

### 工业上的可利用性

- 5 在具有含碳质材料的负极的非水系电解液蓄电池中，通过使用含有式(I)所示的碳酸乙烯基亚乙酯化合物的非水溶剂，可以制作将电解液的分解抑制到最小程度，在得到高容量的同时，在高温下也具有优良的保存特性、循环特性的电池，能够期望非水系电解液蓄电池的小型化、高性能化。

## 说明书附图

图 1

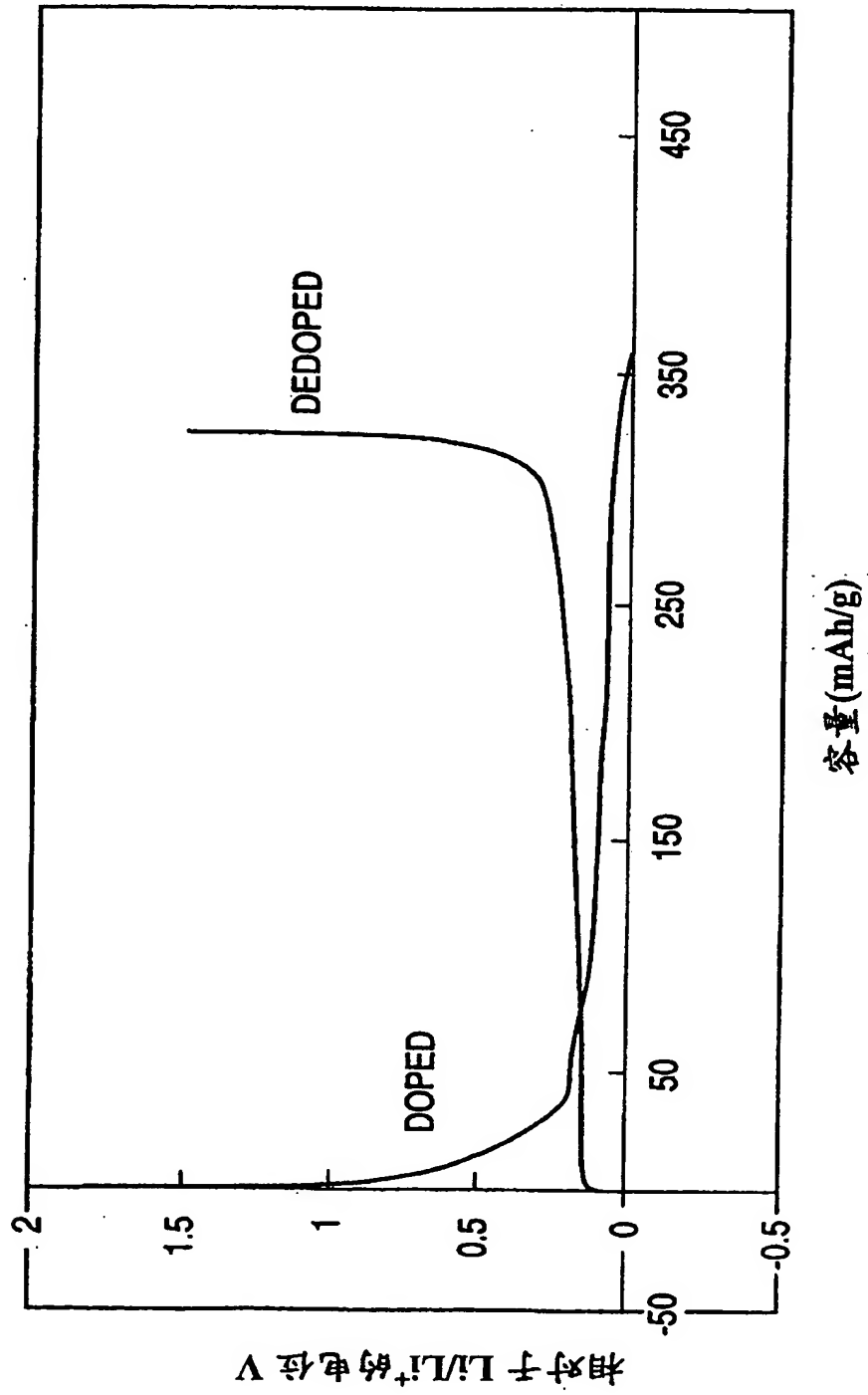




图 3

